⑲ 日本国特許庁（JP）　⑪特許出願公開
⑫ 公開特許公報（A）　昭58—42472

⑤Int. Cl.³	識別記号	庁内整理番号
B 41 J　3/20	103	8004—2C
H 01 C　7/00		6918—5E
H 01 L　49/00		6370—5F

④公開　昭和58年（1983）3月11日
発明の数　2
審査請求　有
（全 4 頁）

⑭サーマルヘッド

㉑特　　願　昭56—140653
㉒出　　願　昭56（1981）9月7日
⑫発　明　者　山崎舜平
東京都世田谷区北烏山7丁目21番21号株式会社半導体エネルギー研究所内
⑪出　願　人　株式会社半導体エネルギー研究所
東京都世田谷区北烏山7丁目21番21号

明　　細　　書

1.発明の名称

サーマルヘッド

2.特許請求の範囲

1. 基板上の発熱体層上に炭素または炭素を主成分とする耐摩耗層が設けられたことを特徴とするサーマルヘッド。
2. 基板上に非晶質または微結晶性を有する半非晶質構造を有する炭素または珪素を主成分とする発熱体層が設けられたことを特徴とするサーマルヘッド。
3. 特許請求の範囲第2項において、III価またはV価の不純物が0.01〜3%添加された炭素または珪素を主成分とする発熱体層が設けられたことを特徴とするサーマルヘッド。
4. 特許請求の範囲第1項または第2項において、水素またはハロゲン元素が0.01〜20モル%添加されたことを特徴とするサーマルヘッド。

3.発明の詳細な説明

本発明は感熱記録用サーマルヘッドに関するもので、特に耐摩耗層を熱伝導率が固体中で最大であり最も耐摩耗性を有する炭素または炭素を主成分とする材料により設けることを目的としている。

本発明は発熱体層を非晶質（アモルファス以下ASという）または5〜200Åの大きさの微結晶性を有する半非晶質（セミアモルファス以下SASという）の如きプラズマ気相法による100〜450℃好ましくは200〜350℃の低温で形成する珪素または炭素を主成分とする材料により設けることを目的としている。

本発明はかかる耐摩耗層または発熱層がプラズマ気相法すなわち0.01〜10torrの減圧下にて直流、高周波（500KHz〜50MHz）またはマイクロ波（例えば2.45GHz）の周波数の電磁エネルギを加えてグローまたはアーク放電を発生させてプラズマ化し、かかる電磁エネルギにより気化した反応性気体例えばエチレン、プロパン

等の炭化水素ガスを活性化、分解せしめることによりASまたはSASの絶縁性の炭素または炭素中に水素、塩素が30モル％以下に含有した炭素を主成分とする被膜を形成せんとするものである。

本発明はかかるプラズマ気相法により形成した炭素はそのエネルギバンド巾が2.5eV以上代表的には3eVを有する絶縁体でありかつその熱伝導率は2.5以上代表的には3.0 (W/cm deg)とダイヤモンドの6.60 (W/cm deg)に近いきわめてすぐれた高い値を有する。

さらにビッカース硬度4500Kg/mm²以上代表的には6500Kg/mm²というダイヤモンド類似の硬さを有するきわめてすぐれた特性を見出しかかる特性をサーマルヘッドに適用してすぐれた耐摩耗性、感熱高速応答性を有せしめたものである。

さらに本発明はかかるASまたはSASの450℃以下で作られた炭素中にⅢ価またはⅤ価の不

純物であるホウ素またはリンを0.1〜5モル％の濃度に添加すると、10^{-}〜10^{-} $(\Omega cm)^{-1}$の電気伝導度を有せしめることができる。そのためこの場合は発熱素子として用い、さらにその機械的特質より耐摩耗層を必ずしも形成させる必要がないなどの特性を有せしめることができるという他の特徴を有する。

本発明はさらに耐摩耗層を減圧状態のプラズマ気相法に用いるため、発熱層の側面に対しても上面と同様の厚さで保護することができる。そのためこれまでスパッタ法、常圧気相法等で作られた場合、この側面をおおうために結果として耐摩耗層を上面の厚さ2μ以上（側面の厚さ0.2μ以上）を必要とした。しかし本発明においては上面も側面も0.1〜0.3μあれば十分であり、結果として厚さが約1/10になつたため、さらに感熱の応答速度を向上させることができるようになつた。

本発明において反応性気体は炭化水素例えば

エチレン(C_2H_4)、メタン系炭化水素(C_nH_{2n+2})等の気体または珪素を一緒に含んだ場合はテトラメチルシラン((CH_3)$_4$Si)、テトラエチルシラン((C_2H_5)$_4$Si)等を用いてもよい。前者にあつては炭素に水素が30モル％以下特にSASとすると0.01〜5モル％と低く存在しつつも炭素同志の共有結合が強くダイヤモンドと類似の物性を有していた。また後者にあつては水素が0.01〜20モル％を含み、さらに珪素を炭素の1/5〜1/6含むいわゆる炭素過剰の炭化珪素であり、主成分を炭素としている絶縁性材料であつた。

以下に図面に従つて実施例を示す。

第1図は本発明に用いられたサーマルプリンタのたて断面図を示す。第1図(B)は第1図(A)のA−A'の断面を示す。(C)はB−B'の断面を示す。

図面において基板特にセラミック基板上にグレイズドされたガラス層(2)、発熱体層(3)、電極(4)、耐摩耗層(5)が積層して設けられている。また第1図(C)に示す如く、感熱紙がこすられる部

分は発熱体層(3)上に接して耐摩耗層(5)が設けられている。

本発明はこの耐摩耗層(5)を炭素または炭素を主成分とした材料とし、この材料をプラズマ気相法により形成するため、第1図(B)、(C)に示す如く、発熱体層の側部の厚さが発熱体層上面の厚さを概略一致させることができるという特徴を有する。

これは減圧下(0.01〜10torr)であり、反応性気体の平均自由行程が長くなり気相法を行うに際しても側辺へのまわりこみが大きいためである。加えてプラズマ化し~~[illegible]~~反応性気体同志に大きな運動エネルギを与えて互いに衝突させ、四方八方への飛しようを促していることにある。

耐摩耗層に関しては、以下の如くにして作製した。すなわち被形成面を有する基板を反応容器内に封入し、この反応容器を10^{-3}torrまで真空引きをするとともに、この基板を加熱炉によ

り100〜450℃好ましくは200〜350℃例えば300℃に加熱した。この後この容器中に水素ヘリュームを導入し、10^{-1}〜10torrにした後誘導方式または容量結合方式により電磁エネルギを加えた。例えば13.56MHz、50〜500Wとし、その実質的な電極間隔は15〜150cmと長くした。それはプラズマ化した時の反応性気体である炭素はきわめて安定な材料であるため各炭素または炭素が結合した会合分子に対し高いエネルギを与え、炭素間を互いに共有結合をさせるためである。形成された被膜に関して出力が50〜150WにてはASが250〜500WではSASがその中間ではそれらが混合した構造が電子線回折では観察された。

さらにこのプラズマ化した雰囲気に対し、炭化物気体例えばメチレンまたはプロパンを導入した。するとこの反応性気体が脱水素化し、炭素の結合が互いに共有結合し合つて、被形成面に炭素被膜を形成させることができた。

基板の温度が100〜200℃にては、硬度が若干低く、また基板への密着性が必ずしも好ましいものではなかつたが、200℃以上特に250〜350℃においては、きわめて安定な且つ被形成面への密着性を有していた。

加熱温度は450℃以上にすると、基板との熱膨張係数の差によりストレスが内在してしまい問題があり、250〜450℃で形成された被膜が理想的な耐摩耗材料であつた。

出発物質をTMS（$(CH_3)_4Si$）、TES（$(C_2H_5)_4Si$）を用いると、形成された被膜には珪素が15〜30原子％含まれる主成分が炭素の被膜であつた。これでも炭素のみと同様の硬度があつた。熱伝導度は炭素のみが5W/cm deg であつたが2〜3W/cm deg と少なかつた。

以上の如くにして形成された炭素被膜は0.05〜0.2μの厚さすなわち従来の1/5〜1/10の厚さであつても10^4時間以上の使用に耐える耐摩耗性を有していた。

実施例2

この実施例は実施例1と同様の構造のサーマルプリンタを実施例1と同様のプラズマ気相法を用いて発熱体層を形成させた場合である。

その製造は実施例1と同様の条件のプラズマ気相法とした。しかし形成される被膜が導電性（抵抗性）または半導体性であることを必要とするため、形成された被膜はⅢ価またはⅤ価の不純物例えばホウ素、またはリンを添加しないかまたは不純物気体／炭化物気体＝0.01％以下に添加した。ASまたはSASの珪素またはかかる不純物を不純物気体／炭化物気体＝0.01〜3％に添加した抵抗性または半導体性の被膜を形成せしめた。

すなわち前者の珪素被膜に関しては、出発物質をシラン（Si_nH_{2n+2} n≧1）、四フッ化珪素を用い、同様の100〜450℃例えば200〜350℃にて形成させた。高周波エネルギは13.56MHzを10〜50WとしてAS、または50〜200Wとして

SASを形成させた。Ⅲ価の不純物は例えばホウ素をB_2H_6を用いて、またⅤ価の不純物は例えばリンをPH_3を用いて前記した比の如く微少なドープまたはノンドープをして用いた。形成された被膜中に水素が20モル％以下に含有したが発熱させることによりそれらは外部に放出されてしまつた。

また炭素においては、実施例1と同様のメチレンを用いた。ここにB_2H_6/C_2H_2＝0.01〜3％、PH_3/C_2H_2＝0.01〜3％として形成させた。その結果電気伝導度は10^{-6}〜$10^{-9}$$(\Omega cm)^{-1}$が得られた。

以上の説明より明らかな如く、本発明はその基板温度としてプラズマ気相法を用いるため、基板温度が100〜650℃代表的には250〜600℃特に300℃という従来の被膜形成方法で考えるならば低い温度で可能である。特に500℃以下であることは基板材料としてガラスを用いる時その熱膨張の差に対しきわめてこれを少くし、従来の高温処理による基板のそり等の大きな欠

点を防ぐことができた。そのためサーマルプリンタの発熱部が1mmあたり8本しか作れなかったが、これを24本にまで高めることができるようになった。

以上 説明より明らかな如く、本発明はそのエネルギバンド巾2.0eV以上代表的には2.5〜3.0eVを有する絶縁性の窒化珪素を耐摩耗性材料として用いたこと、さらに炭素または炭素を主成分とする抵抗体または半導体を発熱体層として用いたことを特徴としている。そのために本発明はプラズマ気相法によりその一方または双方を形成せしめ、従来の気相法で形成された温度よりも300〜500℃も低い300℃以下の温度で作ることができ、基板材料の選定に大きな自由度を得、低価格化にきわめてすぐれた特徴を有していた。

本発明はプラズマ気相法を主として記した。しかしかかる耐摩耗性が得られる限りにおいてイオンプレーティングその他のプラズマまたは

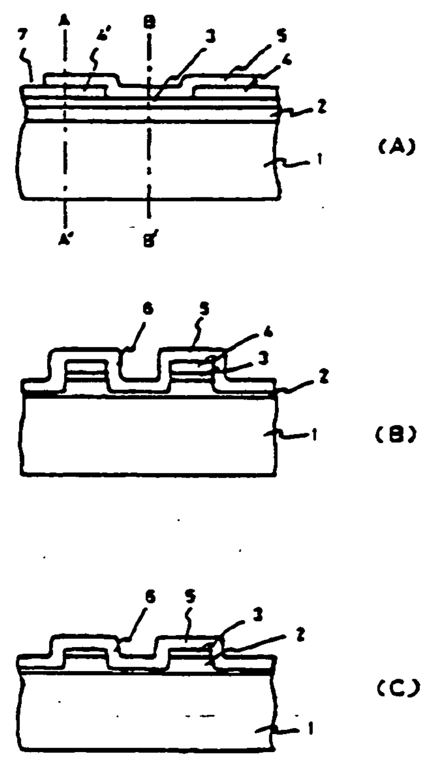
レーザ等の電磁エネルギ、光エネルギを用いてもよい。

本発明の実施例においての第1図の構造はその一例を示したもので、発熱体層を不純物としてトランジスタ構造で つてもよく、その他シリコンメサ構造、プレナー構造等に用いることができる。

4.図面の簡単な説明

第1図は本発明のサーマルプリンタのたて断面図を示す。

特許出願人
株式会社半導体エネルギー研究所
代表者 山崎舜平



第1図

JAPAN PATENT OFFICE(JP)
PATENT APPLICATION PUBLICATION
PATENT PUBLICATION OFFICIAL REPORT(A)
SHO58-42472
Int.Cl.3 B 41J 3/20 H01C 7/00 H01L 49/00
IDENTIFICATION NUMBER:103
IN-OFFICE SERIAL NUMBER:8004-2C,6918-5E,6370-5F
PUBLICATION:March 11,1983
SUBSTANTIVE EXAMINATION:REQUESTED
THE NUMBER OF INVENTION:2(total pages 4)

1.Title of the Invention:Thermal Head

Patent Application Sho 56-140653
Application September 7,1981

2.Inventors
Address:c/o 7-choume Kitakarasuyama Setagaya-ku, Tokyo,Japan
Name:Syunpei Yamazaki
3.Applicant
Address:21-21 7-choume Kitakarasuyama Setagaya-ku Tokyo,Japan
Name:Semiconductor Energy Laboratory Co., Ltd.

Specification

1. Title of the Invention.

Thermal Head

2. What is claimed is:

1. A thermal head characterized by providing an abrasion resistant layer on a heat generating layer on a substrate, the

abrasion resistant consisting of carbon or containing carbon as a main component.

2. A thermal head characterized by providing a heat generating layer on a substrate, the heat generating layer containing, as a main component, carbon or silicon having a amorphous structure or semi-amorphous structure including crystallite.

3. A thermal head according to claim 2, characterized by providing the heat generating layer containing carbon or silicon as the main component injected 0.01 to 3 % tervalent or pentavalent impurity .

4. A thermal head according to claim 1 or 2, characterized by injecting the 0.01 to 20 mol% hydrogen or halogen elements.

3. Detailed Description of the Invention

The present invention relates to a thermal head for thermosensitive recording and the object of the present invention is to provide an abrasion resistant layer consisting carbon or a material containing carbon as a main component, the carbon or the material having the highest heat conductivity in a solid and having the strongest abrasion resistance.

The object of the present invention is to provide a heat generating layer by silicon or a material containing carbon as a main component, such as amorphous (to be referred to as AS hereinafter) or semi-amorphous (to be referred to as SAS hereinafter) including crystallite which size is 95 to 200 A, formed

at a low temperature of 100 to 450°C, preferably 200 to 350°C by means of the plasma vapor phase method.

According to the present invention, electromagnetic energy of direct current, high frequency (500 KMz to 50 MHz) or the frequency of micro wave (such as 2.45 GHz) is applied onto the abrasion resistant layer or the heat generating layer by means of the plasma vapor phase method, that is, under a reduced pressure of 0.01 to 10 torr to thereby generate glow or arc discharge to produce plasma. Activating and decomposing reactive gas, for example, hydrocarbon gas such as ethylene and propane, which is vaporized by the above-mentioned electromagnetic energy, a coat made of a material containing AS or SAS insulating carbon or made of a material containing, as a main component, carbon including 30 mol% or less hydrogen and silicon is formed.

According to the present invention, the carbon formed by means of the plasma vapor phase method as mentioned above is an insulator having an energy band width of 2.3 eV or more, typically 3 eV and having a heat conductivity of 2.5 or higher, typically 5.0 (W/cm deg) which is quite high and close to that of diamond, i.e., 6.60 (W/cm deg).

Furthermore, the present invention takes notice of considerably excellent characteristics, that is, a hardness of Vickers hardness 4500 Kg/mm^2 or higher, typically 6500 Kg/mm^2 which is similar to that of diamond and such characteristics is applied to a thermal head, thereby to provide a thermal head with excellent

abrasion resistance and excellent high speed thermosensitive response.

Moreover, according to the present invention, if boron or phosphorous as tervalent or pentavalent impurity at a concentration of 0.1 to 3 mol% is injected into AS or SAS carbon formed below 450°C, the carbon can have an electric conductivity of 10^{-2} to 10^{-6} $(\Omega cm)^{-1}$. In that case, therefore, the thermal head is used for a heat generating device and for that excellent mechanical characteristic, there is another feature that an abrasive resistant layer is not necessarily formed.

Additionally, according to the present invention, the abrasive resistant layer is adapted for the plasma vapor phase method in a reduced pressure state. Due to this, it is possible to protect the sides of the heat generating layer as well as the thickness of upper surface. If an abrasive resistant layer is formed by the conventional method such as the sputtering or atmospheric vapor phase method, the upper surface of the abrasive resistant layer needs to have a thickness of 2μ or more to cover the side surface (of a thickness of 0.2μ or more). According to the present invention, it is enough for the thicknesses of both the upper surface and the side surface to be 0.1 to 0.3 μ, as a result, the thickness is decreased to about 1/10, thereby making it possible to further improve thermosensitive response speed.

According to the present invention, as reactive gas, hydrocarbon such as ethylene (C_2H_4) and hydrocarbon of methane

series (C_nH_{2n-2}) and, if silicon is partly contained, tetramethylsilan ($(CH_3)H_4Si$) and tetraethylsilan ($(C_2H_5)_4Si$) may be used. In the former case. although the hydrocarbon contains low level of 30 mol% or less hydrogen, in particular, SAS contains 0.01 to 5 mol% hydrogen, it forms strong covalent bonds and had similar physical property to that of diamond. The latter case wherein hydrogen is 0.01 to 20 mol% and the amount of silicon is 1/3 to 1/4 of carbon, is so-called carbon-excessive silicon carbide which is an insulating material containing carbon as a main component.(having an optical energy band width Eg >2.3 eV, typically 3.0 eV).

The embodiments according to the present invention will be described with reference to the drawings.

FIGS. 1 are sectional diagram of a thermal printer employed in the present invention. FIG. 1(B) is a sectional diagram taken along line A-A' of FIG. 1(A). FIG. 1(C) is a sectional diagram taken along line B-B'.

In FIG.s, a stack of a glazed glass layer (2), a heat generating layer (4), an electrode (4) and an abrasion resistant layer (5) is provided on a substrate, particularly ceramic substrate. Also, as shown in FIG. 1(C), an abrasion resistant layer (5) is provided in contact with the heat generating layer (3) at a portion which a heat sensitive paper sheet is rubbed.

The present invention is characterized in that this abrasion resistant layer (5) consists of carbon or contains carbon as a main component, that the material is formed by the plasma vapor phase

method and that, therefore, the side of the heat generating layer can be made almost the same in thickness as the upper surface of the heat generating layer as shown in FIGS. 1(B) and 1(C).

Due to reduced pressure (0.01 to 10 torr), reactive gas has a longer average free path and a large amount of the reactive gas goes to the periphery of the sides even if the vapor phase method is carried out. In addition to turning into a plasma, large kinetic energy is applied to each reactive gas to collide and the reactive gas is encouraged to fly in all directions.

As for the abrasion resistant layer, the following manufacturing process was adopted. That is, a substrate having a to-be-formed surface was tight sealed within a reactive vessel and the vessel was evacuated to 10^{-3} torr and at the same time the substrate was heated at 100 to 450°C, preferably 200 to 350°C, for example, 300°C with a heating furnace. Thereafter, hydrogen helium was introduced into this atmosphere to make the pressure of the vessel 10^{-2} to 10 torr and then electromagnetic energy was applied by means of the induction method or the capacity coupling method. For example, the electromagnetic energy had a frequency of 13.56 MHz, power 50 to 500 W and the actual electrode space was as long as 15 to 150 cm. This is because the reactive gas, that is, carbon when turning into a plasmatic state is quite stable material and each atom or each carbon associated molecule is given by the stable reactive gas, whereby carbon atoms or molecules form covalent bonds. As for the coat thus formed, AS was observed in

the electron beam diffraction at an output power of 50 to 150 W, SAS at an output power of 250 to 500 W and AS-SAS mixed structure at intermediate power.

Furthermore, carbide gas such as methylene and propane was introduced into the plasmatic atmosphere. As a result, the reactive gas was dehydrogenated and carbon bonds form covalent bonds, thereby making it possible to form a carbon coat on the formed surface.

When the temperature of the substrate was 100 to 200°C, the hardness of the coat was slightly low and adhesion to the substrate was not always desired one. On the other hand, more than 200°C, particularly, 250° to 350°C, the carbon coat had quite stable and strong adhesion to the formed surface.

When the temperature was 450°C or higher, there was a problem that stress existed due to the difference in coefficient of thermal expansion between the substrate and the carbon coat. It was discovered therefore that the coat formed at a temperature of 250 to 450°C serves as an ideal abrasion resistant material.

Using TMS ($(CH_3)_4Si$) or TES ($(C_2H_6)_4Si$) as starting substance, a coat containing carbon as a main component with 15 to 30 atomic % silicon was formed. This had the similar hardness as the coat consisting of only carbon. The thermal conductivity of coat consisting only carbon was 5W/cm deg whereas that of the coat was 2 to 3 W/cm deg.

The carbon coat formed as stated above had enough abrasion resistance to the use for 10^5 hours or more although the thickness was 0.05 to 0.2 μ, that is, 1/5 to 1/10 of the thickness of the conventional coat.

Embodiment 2

This embodiment refers to a case where a heat generating layer of a thermal printer having the same hardness as in the case of Embodiment 1 was formed using the plasma vapor phase method as in the case of Embodiment 1.

The manufacturing process in this embodiment was carried out by the plasma vapor phase method under the same conditions of those in Embodiment 1. However, due to the fact that it was necessary to form a conductive (resistive) or semi-conductive coat, tervalent or pentavalent impurity such as boron and phosphorous was not at all injected to the formed coat, impurity gas / silicide gas 0.01 % or less was injected to AS or SAS silicide coat or the above-stated impurity with an impurity gas / carbide gas ratio of 0.01 to 3 % was injected to the coat, thereby forming a resistive or semi-conductive coat containing, as a main component, carbon.

In other words, as for the former case of the silicide coat, it was formed while using silane (Si_nH_{2n+2}, $n \geq 1$) or silicon tetrafluoride as starting substance at a temperature of 100 to 450°C as in the case of Embodiment 1, or, for example, 200 to 350°C. Using high frequency energy at 13.56 MHz, AS or SAS was formed at power of 10 to 50 W or 50 to 200 W, respectively. B_2H_6 boron

used as tervalent impurity and PH_3 phosphorous used as pentavalent impurity with the small amount of ratio were doped or no-doped as mentioned above . Although the coat thus formed contains below 20 mol% hydrogen, heat was emitted to thereby discharge the hydrogen outside.

As for carbon, methylene was used as in the case of Embodiment 1. Here, the coat was formed with ratios of B_2H_6 / C_2H_2 = 0.01 to 3 % and PH_3/C_2H_2 = 0.01 to 3 %. As a result, conductivity of 10^{-7} to 10^{-4} $(\Omega cm)^{-1}$ was attained.

As is obvious from the above description, since the basic concept of the present invention is use of the plasma vapor phase method, the coat formation can be realized at a low substrate temperature compared with the temperature of the conventional coat formation method, that is, a temperature of 100 to 450°C, typically 250 to 400°C, particularly 300°C. In particular, the temperature of 500°C or less means that if glass was used as a substrate material, it was possible to considerably decrease warping due to the thermal expansion of the glass and to thus prevent quite serious disadvantages such as warp of the substrate which may be caused by the conventional high temperature process. Due to this, while only six (6) heat generating members of the thermal printer per millimeter were manufactured in the conventional case, 24 could be manufactured according to the present invention, thus increasing the number of heat generating members manufactured.

As is evident from the above description, the present invention is characterized in that insulating light transmission carbon having an energy band width of 2.0 eV or more, typically 2.5 to 3 eV is used as the material for an abrasion resistant material and that a resistive or semi-conductive member consisting of carbon or containing carbon as a main component was used as a heat generating layer. Due to this, according to the present invention, it is possible to form one or both of them by the plasma vapor phase method at a temperature of 500°C or less which is 300 to 500°C lower than the temperature adopted in the conventional vapor phase method and to characteristically provide a high degree of freedom for the selection of substrate material and a low cost thermal head.

The present invention has been described while centering around the plasma vapor phase method. However, as long as abrasion resistance as mentioned above can be obtained, other methods, such as ion plating, using electromagnetic energy and optical energy of plasma, laser and the like.

The structure shown in FIG. 1 is an example in the embodiments according to the present invention wherein a heat generating layer of monocrystal may be a transistor structure or other structures such as silicon mesa structure and planar structure.

4. Brief Description of the Drawing

FIG. 1 is a longitudinal sectional diagram of a thermal printer according to the present invention.